

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2.129.913**
(A utiliser pour le classement et les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **71.09901**
(A utiliser pour les paiements d'annuités, les demandes de copies officielles et toutes autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

(13) DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt 19 mars 1971, à 10 h 25 mn.
(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 44 du 3-11-1972.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 10 g 35/00.

(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS,
1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92-Rueil-Malmaison.

Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

(54) Procédé et appareillage de conversion d'hydrocarbures.

(72) Invention de : Jean-Claude Barbier, Roland Huin et André Vidal.

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

La présente invention concerne un procédé de conversion d'hydrocarbures, en particulier un procédé d'hydroreforming d'hydrocarbures, ainsi que l'appareillage correspondant.

On connaît divers procédés d'hydroreforming catalytique. Selon l'un de ces procédés, dit "régénératif", le catalyseur est fréquemment ou continuellement régénéré : lorsqu'un seul réacteur est utilisé, le catalyseur s'écoule continuellement de haut en bas, et la régénération se fait, par exemple en continu, dans un réacteur annexe, le catalyseur régénéré étant recyclé dans le réacteur principal, de manière à ne pas interrompre la réaction. En cas d'emploi de plusieurs réacteurs, renfermant un catalyseur en lit fixe, un réacteur peut être arrêté en vue de la régénération du catalyseur qu'il contient, tandis que les autres réacteurs demeurent en service, ceci également afin d'éviter un arrêt de l'unité. Le premier de ces deux systèmes est surtout applicable à des catalyseurs du type oxyde, par exemple oxyde de molybdène ou de cobalt dont la régénération par simple brûlage des dépôts carbonés est aisée, et pour lesquels l'attrition du catalyseur se traduit par des pertes peu onéreuses. Le second système met en oeuvre une pluralité de réacteurs et peut être appliqué à des catalyseurs du type métal noble, en particulier le platine, mais la complexité de l'appareillage (en particulier coût élevé des vannes et conduites) et les réglages fréquents que nécessitent la mise en service et l'arrêt d'un réacteur (qui se traduisent par une perte de production) en rendant l'application peu satisfaisante du point de vue économique.

Dans le procédé dit "non-régénératif", le catalyseur reste en service pendant de longues périodes, mais son activité baisse au cours du temps ce qui oblige à élever la température des réacteurs progressivement donc à avoir une sélectivité variable au cours du cycle opératoire. De plus, lors de la régénération, les réacteurs sont tous mis hors-circuit ce qui interrompt totalement la production de l'usine.

Le procédé et l'appareil de l'invention présentent les avantages suivants :

- Simplicité de construction, due à la possibilité d'emploi d'un réacteur unique,

- Maintien de l'activité catalytique à un niveau élevé et sensiblement constant,

- Choix du niveau d'activité en fonction de la qualité de la charge et de la sévérité de l'opération,

- Suppression des temps morts correspondant aux régénérations du système antérieur "non-régénératif",

- 5 - Possibilité de vérifier très fréquemment l'état du catalyseur et donc d'y adapter le traitement de régénération.

Ces avantages sont obtenus selon l'invention en faisant passer un courant gazeux constitué d'une charge hydrocarbonée de reforming et d'hydrogène à travers un espace de réaction renfermant un catalyseur de reforming en
10 grains, cet espace se décomposant en une pluralité de zones catalytiques élémentaires de sections relativement grandes à l'intérieur desquelles le courant gazeux circule de haut en bas, reliées entre elles par des zones catalytiques élémentaires de sections relativement petites, le courant gazeux sortant d'une zone catalytique élémentaire de grande section étant divisé en une
15 première partie (comprise de préférence entre 1 et 30 %) qui traverse une zone catalytique de section petite pour alimenter la zone catalytique de section grande subséquente, et la seconde partie (comprise de préférence entre 70 et 99 %) envoyée dans une zone de chauffage et remélangée à la première partie du courant gazeux à l'entrée de la zone catalytique de section grande subséquente.

- 20 En choisissant convenablement la forme des zones de sections grandes et petites, on peut favoriser la descente du catalyseur dans l'appareil. Ceci permet d'opérer soit avec une descente lente et continue du catalyseur, soit de préférence avec une descente partielle périodique du catalyseur (système régénératif non-continu), du catalyseur frais (c'est-à-dire neuf ou régénéré)
25 étant ajouté en haut de l'appareil pour remplacer la fraction de catalyseur soutirée par le bas, ce remplacement étant simultané ou non au soutirage du catalyseur. On préfère, comme on l'a vu, le système régénératif non-continu qui convient particulièrement à l'emploi d'un catalyseur de métal noble.

- 30 Ce système permet donc d'opérer avec un réacteur unique et de fournir à la réaction la chaleur qui lui est nécessaire. En adoptant pour le soutirage du catalyseur une fréquence et un taux convenable, on peut maintenir l'espace catalytique à un niveau d'activité et de sélectivité constant.

Les conditions générales de la réaction d'hydro reforming catalytique sont bien connues et leur choix ne fait pas partie de l'invention.

On mentionnera à titre simplement illustratif :

- Charge : naphta distillant entre environ 60 °C et environ 220 °C, en particulier naphta de distillation directe.

- Catalyseur : de préférence métal noble ou mélange de métaux nobles sur support, par exemple platine - alumine - halogène ou platine - iridium - alumine - halogène. La teneur totale en métaux nobles est de 0,1 % à 2 % en poids et la teneur en halogène, de préférence chlore ou fluor, de 0,1 à 5 %. On peut remplacer l'association alumine - halogène par d'autres supports, par exemple la silice - alumine.

- Conditions opératoires préférées : température moyenne de 450 à 550 °C, pression de 1 à 40 atmosphères absolues, débit d'hydrogène de 200 à 5 000 litres ^{aux conditions normales à 15 °C} par litre de naphta à l'état liquide, vitesse horaire de 0,1 à 10 volumes de naphta liquide par litre de catalyseur.

Un mode opératoire préféré consiste à ne soutirer le catalyseur que périodiquement, par exemple avec une fréquence de 1/2 à 20 jours, en ne soutirant à la fois qu'une fraction, par exemple 3 à 30 % de la quantité totale de catalyseur. Mais il est possible de soutirer le catalyseur avec une fréquence beaucoup plus rapide (une minute environ par exemple), la quantité soutirée étant réduite en proportion.

Les zones catalytiques élémentaires de grande section peuvent avoir des dimensions différentes les unes des autres. On préfère en principe que leur volume aille en croissant suivant le sens général d'écoulement du fluide pour compenser le niveau d'activité de plus en plus faible du catalyseur. De même la température moyenne, dans chacune de ces zones, pourra varier : on préfère que les températures moyennes aillent en croissant suivant le sens général d'écoulement du fluide.

L'invention sera décrite plus en détail à l'aide des figures annexées. Sur la figure 1, le réacteur 1 comprend 3 zones catalytiques de large section 2, 3, 4, et 2 zones catalytiques de section réduite 5 et 6. Le réacteur est alimenté en catalyseur frais par la conduite 7 et le débit d'introduction est contrôlé par le système de vannes 8. Le catalyseur peut être évacué par la conduite 9 contrôlé par un système analogue 10.

Le courant gazeux à température élevée, consistant en naphta et hydrogène arrive par la conduite 11, passe par la grille 12 (ou un système répartiteur équivalent) et traverse la zone 2. Une partie passe par la grille 13

(ou un système collecteur équivalent), sort par la conduite 14, traverse un four non représenté, revient par la conduite 15, traverse l'espace 16 puis la grille 17. L'autre partie passe directement par la conduite 5. Le courant gazeux traverse ensuite la zone catalytique 3. Une partie passe par la grille 18 et sort par la conduite 19. Elle passe dans un four puis revient par la ligne 20 et traverse l'espace 21 et la grille 22. L'autre partie passe directement par la conduite 6. Le courant gazeux résultant traverse la zone catalytique 4 et sort par la grille 23 et la conduite 24.

Le sens de circulation du gaz de haut en bas présente l'avantage de favoriser la descente du catalyseur lors des périodes d'ouverture du dispositif 10. Cependant il est également envisagé d'introduire le gaz par la conduite 20 dans la zone 4 où il circule de haut en bas puis de le soutirer par la conduite 24 vers un four et de le réintroduire par la conduite 15 dans la zone 3 où il circule de haut en bas et d'où il est soutiré par la conduite 19 vers un four afin d'être introduit dans la zone 2 par la conduite 11, la circulation dans cette zone s'effectuant de haut en bas et le soutirage final de gaz se faisant par la conduite 14. Une telle procédure implique de préférence la répartition du catalyseur suivant des zones 4, 3, et 2 de dimensions croissantes ou tout au moins égales. Une partie de gaz alimenté par la conduite 20 passera directement dans la zone 3 à travers la zone 6; cela est également vrai pour le gaz entrant par la conduite 15 dont une partie passera dans la zone 2 directement à travers la zone 5. Les zones 5 et 6 doivent être dans ce cas convenablement choisies pour que la surpression ainsi exercée au bas de ces zones ne gêne pas l'écoulement du catalyseur. L'avantage de ce type de circulation est que le catalyseur le plus usé (zone 4) est utilisé pour les réactions les plus faciles et, en outre, filtre les impuretés contenues dans la charge et que le catalyseur le plus frais (zone 2) est utilisé pour les réactions les plus difficiles; l'état d'usure du catalyseur est ainsi mieux adapté aux réactions que l'on veut obtenir.

La figure 2 représente un appareil et un mode préféré de mise en oeuvre de l'invention. Le réacteur 101 comporte 3 zones annulaires larges 102, 103 et 104 de catalyseur et 2 zones étroites 105 et 106 (la zone 106 étant dédoublée à titre d'illustration d'une variante du procédé).

Le catalyseur frais ou régénéré arrive par la conduite 107, contrôlé par le système de vannes 108. Le catalyseur est évacué par la conduite 109 contrôlée par le dispositif de fermeture 110. Le courant gazeux à température

élevée, arrive par la conduite 111 et se répartit dans la zone annulaire 125. Il traverse la grille 112, le catalyseur de la zone 102 et la grille 113. Il sort en partie par la conduite 114 pour être réchauffé dans un four et revenir par la conduite 115, l'espace 116 et la grille 117. L'autre partie du gaz passe
5 directement à travers la zone 105. Le gaz traverse le lit 103 et sort par la grille 118. Il est évacué en partie par la conduite 119 pour être réchauffé dans un four non représenté et revenir par la conduite 120, l'espace annulaire 121 et la grille 122. L'autre partie du gaz passe directement par la zone étroite 106. Le gaz sort vers le centre par la grille 123 pour être évacué par la
10 ligne 124.

Au lieu de faire circuler les gaz de la périphérie vers le centre, à chaque étage, on peut opérer de manière inverse.

Au lieu de fours, on peut utiliser d'autres systèmes de réchauffage, par exemple l'addition d'hydrogène à haute température.

15 Au lieu de 3 zones élargies on peut utiliser 2, 4, 5 zones élargies ou davantage.

Au lieu d'une grille simple, on peut utiliser un lit de grains de matériau inerte, par exemple des billes d'alumine. On a constaté en effet que ce dispositif améliore la distribution et la collecte du courant gazeux.

20 Ainsi que décrit pour la figure 1, on peut également injecter le gaz d'alimentation par la conduite 120 dans la zone 104, le soutirer de cette zone par la conduite 124 vers un four d'abord, la conduite 115 et la zone 103 ensuite, le soutirer de la zone 103 par la conduite 119 vers un four d'abord, la conduite 111 et la zone 102 ensuite, soutirer enfin ce gaz du réacteur par la
25 conduite 114. Les avantages d'un tel système décrit à propos de la figure 1 restent valables à propos de la figure 2.

Quel que soit le schéma adopté (figure 1, figure 2 ou dispositif équivalent), on préfère utiliser le fonctionnement "régénératif non-continu", défini plus haut : les systèmes de vannes 8, 10, 108 et 110 sont normalement fermés.

30 Après un certain temps d'opération, on constate que la qualité du reformat baisse. On ouvre alors les systèmes de vannes ci-dessus pour retirer une partie du catalyseur par le bas et remettre une quantité équivalente de catalyseur régénéré ou frais par le haut.

On ne décrira pas ici la régénération des catalyseurs de reforming, qui est une opération bien connue et ne constitue pas une caractéristique nouvelle de la présente invention. Cette opération consiste habituellement en une combustion des dépôts de charbon et/ou en une recharge en halogène.

- 5 A titre d'exemple, on a traité une essence répondant aux caractéristiques suivantes :
- Distillation ASTM : 86-159 °C
- D₁₅⁴ : 0,739
- Paraffines : 51 % en volume
- 10 Naphtènes : 44 % en volume
- Aromatiques : 5 % en volume

- On a obtenu un reformat de nombre d'octane "clair" de 99. On a opéré à une température moyenne d'entrée, dans chaque zone élargie, de 500 °C, à un débit de 2.5 volumes liquides par volume de catalyseur et par heure et avec
- 15 un rapport en volume hydrogène gazeux (aux conditions normales) sur hydrocarbures liquides (à 15 °C) de 1 000. La pression était de 15 atmosphères relatives.

- On a soutiré 10 % du catalyseur tous les 3 jours (des résultats sensiblement équivalents ont été obtenus avec des soutirages de 3 % tous les
- 20 jours ou 15 % tous les 5 jours).

- Le procédé et l'appareil ci-dessus sont d'un emploi très général et peuvent être utilisés dans d'autres réactions de conversion d'hydrocarbures, par exemple la deshydrogénation, l'hydrogénation, l'hydroisomérisation, l'hydrodesulfuration, l'hydrorafinage, et l'hydrocracking. Il suffit, lorsque
- 25 la réaction est exothermique, de remplacer les fours ou autres systèmes de réchauffage (non représentés) par des zones de refroidissement.

 D'autre part, plusieurs colonnes telles que décrites ci-dessus, peuvent être utilisées en série ou en parallèle.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de conversion d'hydrocarbures caractérisé en ce que l'on fait circuler une charge formée d'hydrogène et d'hydrocarbures à travers un espace de réaction renfermant un catalyseur en grains, cet espace se décomposant en une pluralité de zones catalytiques élémentaires de sections relativement grandes où l'écoulement de la charge s'opère de haut en bas, reliées entre elles par des zones catalytiques élémentaires de sections relativement petites, le courant gazeux sortant d'une zone catalytique élémentaire de grande section étant divisé en une première partie qui traverse une zone catalytique de section petite pour alimenter la zone catalytique de section grande subséquente, et la seconde partie qui est envoyée dans une zone d'échange thermique avant d'alimenter la zone catalytique de section grande subséquente, le catalyseur étant progressivement soutiré par le bas et remplacé par du catalyseur frais introduit par le haut de manière à maintenir un niveau d'activité élevé et sensiblement constant en chaque point de l'espace catalytique.

2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel on soutire périodiquement le catalyseur, la périodicité étant de 1/2 à 20 jours, et la quantité soutirée à chaque soutirage représentant 3 à 30 % de la quantité totale de catalyseur.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le catalyseur est constitué de métal noble sur support, la charge d'hydrocarbures est une charge de reforming et les conditions opératoires sont les conditions de reforming.

4 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel la seconde partie du courant gazeux sortant d'une zone catalytique élémentaire de grande section est remélangé à la première ^{grande} partie du dit courant gazeux à l'entrée de la zone catalytique de section/subséquente.

5 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel on injecte la charge formée d'hydrogène et d'hydrocarbures en haut de la zone catalytique élémentaire de section relativement grande située au bas de l'appareil, l'effluent sortant en bas de cette zone étant ré-injecté après modification de sa température en haut de la zone catalytique relativement grande, située immédiatement au-dessus, et ainsi de suite jusqu'à la zone supérieure d'où le produit de la réaction est soutiré, l'écoulement dans chaque zone catalytique élémentaire de

section relativement grande étant réalisé du haut en bas de la zone.

- 6 - Un appareil pour la mise en oeuvre du procédé de l'une des revendications 1 à 4 précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une colonne allongée renfermant (a) une enceinte annulaire allongée de section alternative-
5 ment grande et petite pour recevoir un lit/^{de}catalyseur, (b) une série d'enceintes périphériques et d'enceintes internes séparées les unes des autres et formant une série d'étages, les unes destinées à l'admission d'une partie au moins de la charge de l'étage considéré, les autres à sa collecte, et des conduites comportant des moyens d'échange thermique reliant l'enceinte de collecte d'un
10 étage donné à l'enceinte d'admission de la charge de l'étage subséquent, chaque zone de grande section de l'enceinte annulaire allongée étant en communication à chaque étage avec l'enceinte périphérique et l'enceinte interne associées pour laisser passer la fraction de charge soumise à l'échange thermique dans une direction généralement radiale mais de façon à retenir ce catalyseur.

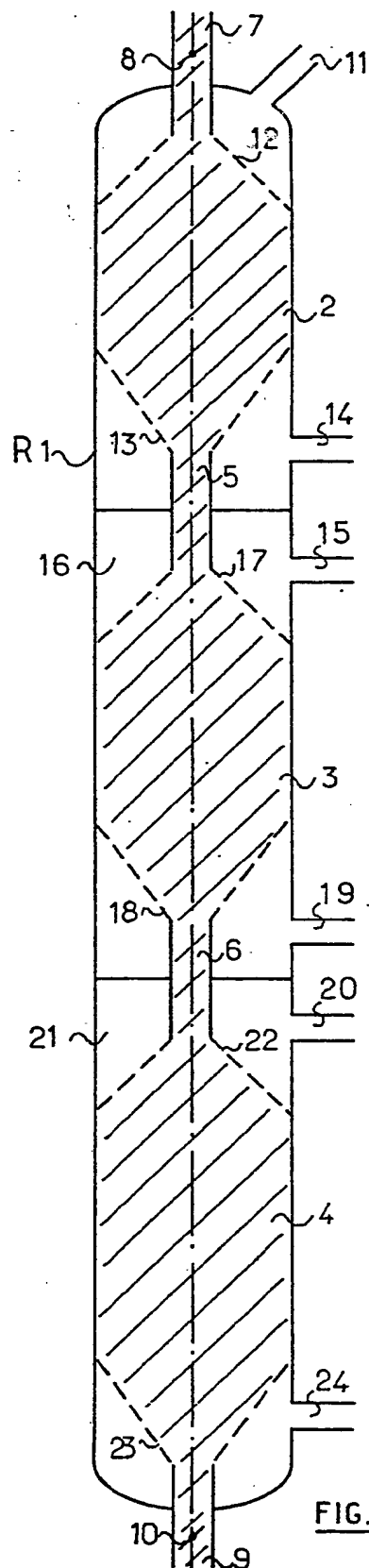


FIG. 1

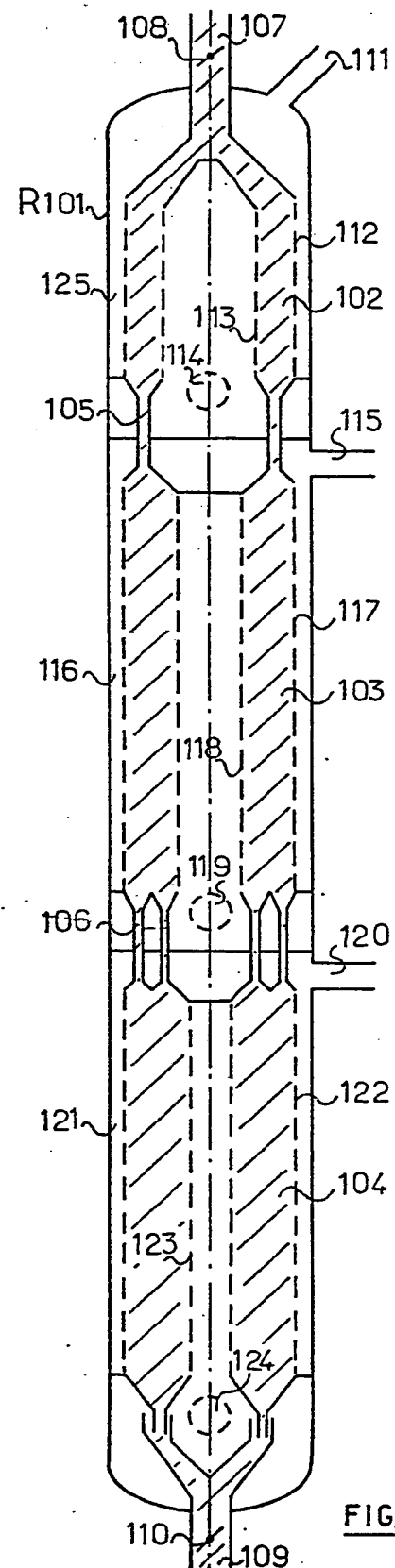


FIG. 2